

PCT/JP 99/04472

20.08.99

4 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 08 OCT 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 8月24日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第237749号

出願人

Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

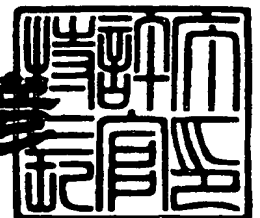
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 9月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3064062

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-10959

【提出日】 平成10年 8月24日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08J 7/00

【発明の名称】 フッ素ポリマーからなる薄層被膜およびその形成方法

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 田中 義人

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 久米川 昌浩

【特許出願人】

    【識別番号】 000002853

    【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065226

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

    【電話番号】 06-943-8922

【選任した代理人】

    【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素ポリマーからなる薄層被膜およびその形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材に直接接着して形成される含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜であって、被膜中の含フッ素ポリマーが親水性の官能基を有し、含フッ素ポリマーの結晶融点が 200℃以上であることを特徴とする厚さが 2 μm 以下の薄層被膜。

【請求項 2】 含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜の厚さが 1 μm 以下である請求項 1 記載の薄層被膜。

【請求項 3】 被膜中の含フッ素ポリマーの結晶融点が 300℃以上である請求項 1 または 2 記載の薄層被膜。

【請求項 4】 親水性の官能基がヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれか 1 種以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の薄層被膜。

【請求項 5】 親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーが (a) ヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有するエチレン性単量体の少なくとも 1 種 0.05～50 モル%と、(b) 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 50～99.95 モル%とを共重合してなる含フッ素ポリマーである請求項 1～4 のいずれかに記載の薄層被膜。

【請求項 6】 官能基を有するエチレン性単量体 (a) がヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも 1 種である請求項 5 記載の薄層被膜。

【請求項 7】 粒子径 1～200 nm の微粒子状の親水性官能基を有する含フッ素ポリマー 0.1～70 重量%と水 30～99.9 重量%からなる請求項 1～6 のいずれかに記載の薄層被膜を形成するための水性分散体。

【請求項 8】 請求項 7 記載の水性分散体を用いて基材に塗布した後、含まれる含フッ素ポリマーの結晶融点以上に焼成することを特徴とする請求項 1～6

のいずれかに記載の薄層被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は耐熱性、非粘着性を有する特定の含フッ素ポリマーの連続層が透明性を維持した状態で基材に接着した被膜に関し、特に含フッ素ポリマーの層を薄膜化した被膜、さらにはその含フッ素ポリマーの薄層被膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素ポリマーは特に耐熱性、防汚性、非粘着性、耐候性、耐薬品性、低屈折率性、電気絶縁性に優れているため、それらを用いて被覆用の形態とした塗料やフィルムは種々の用途に利用され、また利用することを望まれている。とくに、PTFE、PFA、FEPに代表される耐熱性が高く（300℃以上）、融点が高い（250℃以上）パーフルオロ系のフッ素樹脂は上記特性を最も優れたレベルで有しており最適な材料といえる。

【0003】

一方、たとえば電気ストーブ、ガスストーブ、石油ストーブなどのヒーターを有する暖房機器の放熱板や反射板、オーブンレンジ、オーブントースター、魚焼きグリルなどの加熱調理器の内壁などには熱（放射熱）を逃がさないよう、またはある一点に集熱させるため、アルミニウム溶融メッキ鋼板にブライト加工を施して金属光沢をもたせた材料やステンレス鋼板、鏡類などの反射率の高い材料が用いられており、基材の熱線反射率を低下させないように、耐熱性、非粘着性、防汚性を有する含フッ素ポリマーを被覆することが望まれている。そのためには、上記機能を有する含フッ素ポリマーを透明に、かつなるべく厚さを薄くして基材に被覆することが望ましい。

【0004】

しかし、これらの含フッ素ポリマーは、利用しようとするその優れた非粘着性に起因して、金属などの基材との接着性が充分でないという本質的な問題がある。フッ素ポリマーと、金属などの基材と接着させる方法としてはつぎの方法があ

げられる。

【0005】

1. 基材の表面をサンドブラスター処理などで物理的に粗面化する方法。

【0006】

2. 耐熱性エンブラや金属粉末等を主成分とするプライマー層を基材と含フッ素ポリマーの間に設ける方法。

【0007】

3. フッ素ポリマーをフィルムの形態とし、接着面にナトリウムエッチングなどの化学的表面処理を行う方法。

【0008】

4. 接着剤を用いる方法。

【0009】

これらの方法を、単独で、または組み合わせて行うことが知られている。しかし、1の処理だけでは接着力が不十分で、温度や湿度などの環境変化だけでも剥離してしまう。2については、プライマー層が着色しておりこれらの処理を行うだけで反射性などの基材の特徴を失ってしまう。また、3についてはフィルムの着色が起きて基材の外観、特徴を低下させ、たとえ透明な表面処理が可能となっても、接着力が不十分で高温での使用時に熱変形が剥離してしまい、結局1、2、4の方法と組み合わせなくてはならず、上記と同様、基材の特徴を失ってしまう。4については、接着剤自体透明性がなかったり、耐熱性が不十分で高温での使用時に着色、白化したり、発泡、剥離を起こしてしまう。

【0010】

つまり、耐熱性と非粘着性を有する含フッ素ポリマーをフッ素の特性を低下させずに直接基材に接着した透明な被膜は得られていない。

【0011】

またさらに、耐熱性と非粘着性を有する含フッ素ポリマーは一般的に溶剤類に不溶でかつ結晶融点の高いものから選ばれ、本発明のもう一方の目標である、これらの含フッ素ポリマーの透明な連続層を厚さを極端に薄くして基材に接着させることは困難であり、上記従来の接着層を設ける方法では、薄層被膜は得られて

いない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

上記の事実に鑑み、本発明の目的は、その基材が持っている反射性や透光性などの特徴を低下させないで、耐熱性、非粘着性を有する含フッ素ポリマーの薄層被膜をその基材に直接接着させ形成する方法を提供するものである。また、その結果得られる基材に直接接着してなる含フッ素ポリマーの薄層被膜を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基材に直接接着して形成される含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜であって、被膜中の含フッ素ポリマーが親水性の官能基を有し、含フッ素ポリマーの結晶融点が200℃以上であることを特徴とする厚さが2 $\mu$ m以下の薄層被膜に関する。

【0014】

この場合、含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜の厚さが1 $\mu$ m以下であるのが好ましい。

【0015】

また、被膜中の含フッ素ポリマーの結晶融点が300℃以上であるのが好ましい。

【0016】

また、親水性の官能基がヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれか1種以上であるのが好ましい。

【0017】

また、親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーが（a）ヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有するエチレン性単量体の少なくとも1種0.05～50モル%と、（b）前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体50～99

．95モル%とを共重合してなる含フッ素ポリマーであるのが好ましい。

【0018】

また、官能基を有するエチレン性単量体（a）がヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種であるのが好ましい。

【0019】

また、本発明は、粒子径1～200nmの微粒子状の親水性官能基を有する含フッ素ポリマー0.1～70重量%と水30～99.9重量%からなる請求項1～5のいずれかに記載の薄層被膜を形成するための水性分散体に関する。

【0020】

さらに、本発明は、前記水性分散体を用いて基材に塗布した後、含まれる含フッ素ポリマーの結晶融点以上に焼成することを特徴とする前記薄層被膜の形成方法にも関する。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前記目的を達成するために検討を重ねた結果、耐熱性、非粘着性を有する特定の含フッ素ポリマーを用いること、また当該含フッ素ポリマーを特定の方法で被覆することによって、上記含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜を基材に直接接着できること、かつその被膜を2μm以下と極端に薄く形成できることを見出した。

【0022】

さらに、その結果、得られる被膜は透明性が高く、基材が持っている反射性や透光性などの特性を低下させずに被覆できるものである。

【0023】

本発明は、まず基材に直接接着してなる含フッ素ポリマーの連続層からなる新規な薄層被膜に関する。

【0024】

本発明の含フッ素ポリマーの連続層からなる薄層被膜とは、含フッ素ポリマー



をマトリックスとした連続被膜であって基本的には含フッ素ポリマーのみからなるフィルム状に成膜された被膜であることが好ましく、含フッ素ポリマーの非粘着性、防汚性、撥水性、低摩擦性などの優れた表面特性を最も効果的に利用できる。

## 【0025】

また、含フッ素ポリマーをマトリックスとした連続層に、被膜の透明性や含フッ素ポリマーの優れた特性を低下させない範囲で無機や有機の充填剤を分散させることもできる。たとえば、被膜の機械特性、耐摩耗性の改善を目的として、微粒子状のシリカ類（コロイダルシリカなど）を被膜中に分散させてもよい。

## 【0026】

本発明の薄層被膜において、被膜中の含フッ素ポリマーは、その分子構造中に親水性の官能基を有するものであり、かつ結晶融点が200℃以上のものである。本発明の薄層被膜は、これらの含フッ素ポリマーの連続層からなる2 $\mu$ m以下の被膜であり、基材に直接接着したものである。

## 【0027】

本発明の含フッ素ポリマー中の親水性の官能基とは、水分子とイオン結合や水素結合をする能力を有する官能基をいい、ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩、カルボニル基、アミノ基などの酸素、窒素、イオウなどの原子を含む基があげられる。なかでもヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩が好ましい。これらの親水性の官能基の効果によって、高融点で溶剤に不溶な含フッ素ポリマーであっても、薄く均一で透明な被膜を得ることができる。

## 【0028】

また同時に、これらの官能基の効果によって基材との強固な接着性も付与することができるものである。

## 【0029】

親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、具体的には、(a) ヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有するエチレン性単量体の少なくとも1種0。

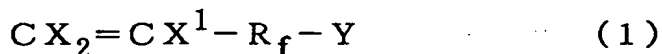
05～50モル%と(b)前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体50～99.95モル%とを共重合してなる含フッ素ポリマーであることが好ましい。さらに、官能基を有するエチレン性単量体(a)がヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種であることが、薄層被膜の耐熱性、非粘着性を低下させない点で好ましい。

## 【0030】

さらに耐熱性の点でヒドロキシル基が最も好ましい。

## 【0031】

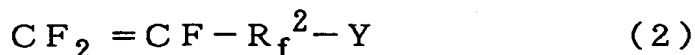
この親水性基を有する含フッ素ポリマーを構成する成分の1つである前記親水性基含有含フッ素エチレン性単量体(a)としては式(1)：



(式中、Yは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸塩、Xおよび $\text{X}^1$ は同じかまたは異なり、水素原子またはフッ素原子、 $\text{R}_f$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す)で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体であるのが好ましい。

## 【0032】

また、親水性含有含フッ素エチレン性単量体(a)の具体例としては、式(2)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、 $\text{R}_f^2$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または $\text{OR}_f^3$ ( $\text{R}_f^3$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表す]、式(3)：

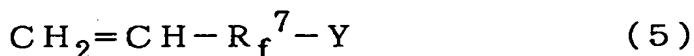


[式中、Yは式(1)のYと同じ、 $\text{R}_f^4$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン

基を表わす]、式(4)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、 $\text{R}_f^5$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基、または $\text{OR}_f^6$  ( $\text{R}_f^6$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす] または式(5)：



[式中、Yは式(1)のYと同じ、 $\text{R}_f^7$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基]で示されるものなどがあげられる。

#### 【0033】

式(2)～式(5)の親水性基含有含フッ素エチレン性単量体が、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。

#### 【0034】

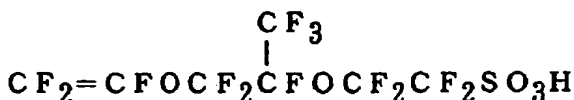
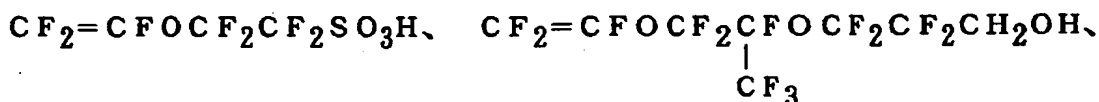
これらのなかでも、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性や、えられた重合体の耐熱性の面より式(2)、式(4)の化合物が好ましく、とくに式(4)の化合物が好ましい。

#### 【0035】

式(2)で示される親水性基含有含フッ素エチレン性単量体として、さらに詳しくは、

#### 【0036】

【化1】



【0037】

などが例示される。

【0038】

式(3)で示される親水性基含有含フッ素単量体としては、

【0039】

【化2】



【0040】

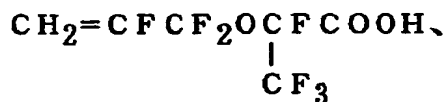
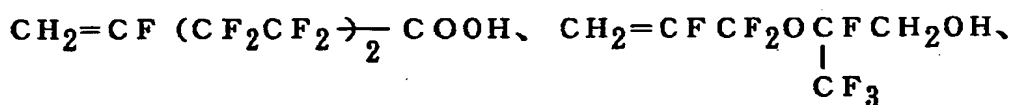
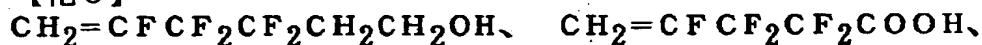
などが例示される。

【0041】

式(4)で示される親水性基含有含フッ素単量体としては、

【0042】

【化3】



【0043】

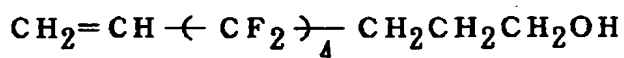
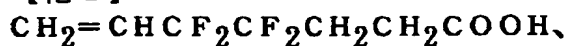
などが例示される。

【0044】

式(5)で示される親水性基含有含フッ素単量体としては、

【0045】

【化4】



【0046】

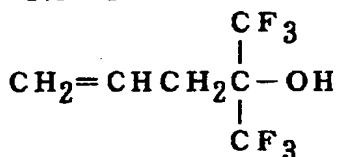
などが例示される。

【0047】

その他

【0048】

【化5】



【0049】

などもあげられる。

【0050】

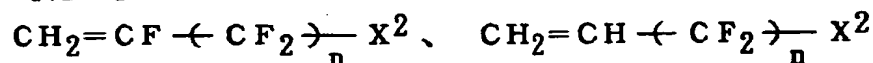
親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) と共重合する前述の官能基を含有しない含フッ素エチレン性単量体 (b) は公知の単量体より適宜選択することができ、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、防汚性、低摩擦性を含フッ素ポリマーに与える。

【0051】

具体的な含フッ素エチレン性単量体 (b) としては、テトラフルオロエチレン、式 (6) :  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^8$  [ $\text{R}_f^8$  は  $\text{CF}_3$  または  $\text{OR}_f^9$  ( $\text{R}_f^9$  は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基) を表わす]、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブテン、

【0052】

【化6】



【0053】

(式中、 $\text{X}^2$ は水素原子、塩素原子またはフッ素原子から選ばれる、 $n$ は1～5の整数)などがあげられる。

【0054】

また、親水性基含有含フッ素エチレン性単量体(a)と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)に加えて、耐熱性や、非粘着性を低下させない範囲でフッ素原子を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。このばあいフッ素原子を有さないエチレン性単量体は、耐熱性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ぶことが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。

【0055】

本発明において用いられる親水性基含有含フッ素ポリマー中の官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の含有率は、ポリマー中の単量体の全量の0.05～50モル%である。本発明の薄層被膜の種類、形状、塗装方法、フィルム形成方法、条件、目的や用途などの違いにより適宜選択されるが、好ましくは0.05～20モル%、特に好ましくは0.1～10モル%である。

【0056】

親水性基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の含有率が0.05モル%未満であると、基材の表面との接着性が充分えられにくく、温度変化や薬品の浸透などにより剥離などをおこしやすい。また、50モル%を超えると耐熱性を低下させ、高温での焼成時または高温での使用時に、接着不良や着色、発泡、ピンホールなどが発生し、意匠性を低下させたり、被覆層の剥離や熱分解生成物の溶出などをおこしやすい。

【0057】

前記親水性基含有含フッ素ポリマーは前述の親水性基含有含フッ素エチレン性

単量体 (a) と、親水性基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b) とを周知の重合方法で共重合することによってうることができる。その中でも主としてラジカル共重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する含フッ素ポリマーの組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

## 【0058】

含フッ素ポリマーからなる被膜は、200℃以上といった高い結晶融点を有するのが好ましい。低すぎる融点は、高温での使用時において被膜が溶融し形状が安定に保たれなかったり、被膜の機械的強度が極端に低下したりして、耐摩耗性が悪くなったり、傷が付きやすくなったりする。用途によって異なるが、特に好ましくは結晶融点が300℃以上のものである。本発明によるとこれら高融点の含フッ素ポリマーにおいても均質で透明な薄膜の形成を可能とし、さらに高温での使用を可能とする。

## 【0059】

本発明の薄層被膜中の含フッ素ポリマーは、十分な耐熱性を有することが好ましい。たとえばDTGA分析装置を用いて測定される、空气中で1%重量が減少する温度が300℃以上のものが好ましい。熱分解温度が低いものは、たとえば高温にさらされる暖房用ヒーター、加熱調理器等での使用時に、発泡や剥離、着色などが起き、被膜の透明性、均質性を低下させ、その結果エネルギー効率などを低下させてしまうものである。実際の用途によって若干異なるが、好ましくは320℃以上、もっとも好ましくは330℃以上の1%重量減分解耐熱温度を持つものであり、高温で使用する種々の用途に利用可能となる。

## 【0060】

本発明の薄層被膜（含フッ素ポリマーからなる層）は、表面の対水接触角が95度のものが好ましい。低い接触角のものは、非粘着性や防汚性が悪く、使用時

にごみや汚れが付着し、それによって光や熱などの透過性や反射性を低下させてしまう。用途によって異なるが、加熱調理器などの油や食材のこびり付きや焦げ付きの可能性の高いものは100度以上の対水接触角を持つのが好ましい。

## 【0061】

上記の要件に適合した含フッ素ポリマーとして具体的には、テトラフルオロエチレンを主成分とする含フッ素ポリマーが好ましい。さらに具体的には、本発明で用いる親水性基含有含フッ素ポリマーの好ましいものをつぎにあげる。

## 【0062】

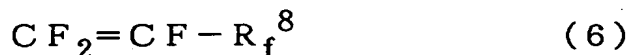
(I) 親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) 0.05~50モル%とテトラフルオロエチレン70~99.95モル%との重合体 (I) (PTFEタイプ)。

## 【0063】

この重合体は耐熱性、耐薬品性、非粘着性が最もすぐれており、さらに摺動性(低摩擦性、耐摩耗性)を有する点ですぐれている。

## 【0064】

(II) 親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体の全量に対して0.05~50モル%含み、さらに該単量体 (a) を除く単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン85~99.7モル%と前記式 (6) :



[ $\text{R}_f^8$ は $\text{CF}_3$ 、 $\text{OR}_f^9$  ( $\text{R}_f^9$ は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基) から選ばれる] で示される単量体0.3~15モル%との重合体 (II)。たとえば親水性基を有するテトラフルオロエチレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (PFAタイプ) または親水性基を有するテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン重合体 (FEPタイプ)。

## 【0065】

この重合体は前記 (I) のPTFEタイプとほぼ同等の耐熱性、耐薬品性、非粘着性を有し、さらに透明性を有する点ならびに熔融可能であり、塗料の形態で塗布しても熱により透明化および表面平滑化が可能な点ですぐれている。



## 【0066】

(III) 親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体の全量に対して 0.05~30 モル% 含み、さらに該単量体 (a) を除く単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン 40~80 モル%、エチレン 20~60 モル%、その他の共重合可能な単量体 0~15 モル% との重合体 (ETFE タイプ)。

## 【0067】

この重合体はすぐれた耐熱性、防汚性、耐候性をもち、透明性にすぐれている点、さらにすぐれた機械的強度を有し、硬く強靱である点、ならびに熔融流動性がすぐれているために成膜性や、樹脂などの基材への被覆 (積層など) が容易である点ですぐれている。

## 【0068】

本発明の薄層被膜とは、前述の耐熱性や非粘着性を有する含フッ素ポリマーの連続層からなる  $2\mu\text{m}$  以下の薄層被膜であり、種々の基材に直接接着した積層体の形態で使用される。基材に本発明の薄層被膜を施すことによって、光線や熱線の透過率や反射率を必要とする用途に含フッ素ポリマーの耐熱性や非粘着性、防汚性などの優れた機能を与えうる。

## 【0069】

被膜の厚さが大きすぎると、光線や熱線が含フッ素ポリマーの層を通過するときに損失してしまい、目標とする透過率や反射率が得られなくなる。さらに、光や熱の伝達効率の向上の点で被膜の厚さは  $1\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、本発明の方法によると可能となり、特に好ましくは  $0.5\mu\text{m}$  以下、さらに  $0.1\mu\text{m}$  以下の薄膜も可能となるものである。

## 【0070】

本発明の薄層被膜を得るためには、親水性基を有する含フッ素ポリマーをいかなる形態で基材に適用しても良いが、親水性基を有する含フッ素ポリマーからなる塗料 (または表面処理剤) やフィルムの形態で用いられる。なかでも、塗料の形態で基材に被覆する方法が、上記のように薄膜 (含フッ素ポリマーの層) を効率よく基材に形成できるため好ましい。含フッ素ポリマーをフィルムの形態に成形して適応する方法は  $2\mu\text{m}$  以下の薄膜として含フッ素ポリマーを均一に基材

に接着させることは困難である。

【0071】

本発明の薄層被膜を得るために、基材に塗料（または表面処理剤）の形態で適用する場合、含フッ素ポリマーの水性分散体、有機溶剤分散体、粉体、オルガノソル、オルガノソルの水性分散体などの形態をとり得る。親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーの微粒子が水中に分散された水性分散体組成物の形態を用いるのが、基材に含フッ素ポリマーの層を均一に適用し、薄膜を形成することができる点で好ましい。

【0072】

この水性分散性のなかには、微粒子の分散安定性を高めるための界面活性剤が配合されていても良い。また、被膜としたときの透明性や光・熱の透過性を低下させたり、非粘着性、耐熱性を低下させない範囲で、消泡剤、粘度調節剤、レベリング剤などの添加剤を添加しても良い。

【0073】

水性分散体組成物中の含フッ素ポリマーは前述の含フッ素ポリマーが粒径で0.01～1.0  $\mu\text{m}$ の微粒子状で分散されており、含フッ素ポリマーの層をより均一に適用して、薄膜を形成するために、粒径は0.2  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に0.1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0074】

水性分散体組成物中の含フッ素ポリマーの含有量は1～70%の範囲で選択され、一般には組成物の粘度や塗装方法に応じて上記のような薄膜を形成するのに適するように調整され、好ましくは5～60%、特に好ましくは5～50%である。

【0075】

本発明の水性分散体は、種々の方法で製造することができる。具体的にはたとえば、

- ・懸濁重合法などでえられた官能基を有する含フッ素ポリマーの粉末を微粉碎し、それを水性分散媒中へ、界面活性剤によって均一に分散させる方法、
- ・乳化重合法により重合と同時に含フッ素水性分散液を製造し、必要に応じてさ

らに界面活性剤や添加剤を配合する方法

などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粒径化）から、乳化重合法により直接水性分散液を製造する方法が好ましい。

【0076】

塗装方法は特に限定されず、はけ塗り、スプレー、ロールコート、フローコート法など通常の塗料の塗装方法を採用できる。本発明のように薄膜化を目標とした場合、ディップコーター、スピンコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター、ロッドコーター、トランスファロールコーター、リバースロールコーターなどの方法が好ましい。

【0077】

たとえば、これらの方法で上記の水性分散体組成物を塗布後、乾燥し、含まれる親水性基含有含フッ素ポリマーの種類に応じて、その融点以上で焼成することによって、均一で薄い含フッ素ポリマーの層を構造体を与えることができる。また、前述の例示（II）のPFAやFEPのタイプのパーフルオロ系の親水性基含有含フッ素ポリマーを塗布したものは320～410℃、好ましくは330～400℃、特に好ましくは350～380℃で焼成される。

【0078】

本発明の薄層被膜は、基材と充分に接着している必要がある。必要な接着力は、用途、使用部位、使用環境によって異なるが、接着強度が測定できるならば基材に対して90度剥離試験で0.5 kgf/cm以上、好ましくは1.0 kgf/cm、特に好ましくは1.5 kgf/cmの接着強度を持つものが好ましい。また、直接剥離強度を測定するのが困難な場合、たとえば、JIS K5400に規定されている塗板の碁盤目試験で90/100マス以上密着していること（初期密着していること）、ラビングテスターを用いて250 g/cm<sup>2</sup>の荷重での100往復以上の耐摩耗試験でも密着していること（耐摩耗性があること）、95℃以上の熱水浸漬試験において10時間以上密着していること（耐久性があること）などの条件のいずれか1つ以上、好ましくはすべてを満たしていることが好ましい。

## 【0079】

含フッ素ポリマーの被膜を薄膜として基材上に接着させ、また基材の反射率や透過率を低下させないで被膜を適用するためには、含フッ素ポリマーの被膜をバインダー層などを介さずに直接接着することが好ましい。その手法としては、含フッ素ポリマー層に用いる含フッ素ポリマーの分子構造内に、基材との接着に寄与する官能基を導入することが好ましい。

## 【0080】

基材との接着に寄与する官能基としてはヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩、エポキシ基、シアノ基などが好ましく、これらの少なくとも1種以上を含フッ素ポリマーの分子末端または側鎖に含有するものが好ましい。

## 【0081】

本発明の薄層被膜に用いる含フッ素ポリマーに含まれる親水性の官能基は薄膜の形成に効果的に作用すると同時に、基材への直接接着性を付与する効果を有しているものである。

## 【0082】

本発明の薄層被膜に用いる親水性基を有する含フッ素ポリマーの接着性を強化するために、さらに接着性を付与する親水性基以外の官能基（エポキシ基やシアノ基など）を導入しても良い。なかでも、ヒドロキシル基が耐熱性も良好で、基材に直接強固に被膜の透明性も低下させないで接着させることが可能であり好ましい。具体的には、前述の親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーの具体例と同様、接着性を付与する官能基を有したエチレン性単量体と含フッ素エチレン性単量体との共重合体が好ましい。

## 【0083】

本発明の薄層被膜は、金属系基材、セラミック系基材、樹脂系基材など種々の基材に接着可能であり、基材は用途に応じて種々選択される。

## 【0084】

金属系基材の金属には金属および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属お

よび金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

【0085】

金属系基材の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブテン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなどの金属や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられる。

【0086】

合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼、Al-Cl、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅（ブロンズ）、ケイ素青銅、ケイ素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン（Dニッケル）、ニッケル-アルミニウム（Zニッケル）、ニッケル-ケイ素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイなどのニッケル合金などがあげられる。

【0087】

さらにアルミニウム系金属については、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの鑄造用または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。

【0088】

さらにまた鉄系金属としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、鑄鉄類などを用いることができる。

【0089】

また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダイジング、溶射などを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩被膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防

食を施した基材へも接着できる。

【0090】

さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属基材表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性を目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

【0091】

また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金系基材のばあい、その表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの（アルマイト）や、その他前述の表面処理を施したものも用いることもできる。

【0092】

さらに、前述と同様に表面に他の金属をメッキしたものの、たとえば溶融亜鉛メッキ鋼板、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化被膜を形成させたもの、電気的防食法を施したもの（たとえばカルバニック鋼板）などでもよい。

【0093】

セラミックス系基材としては、たとえばガラス類、陶器、磁器などがあげられる。ガラス類は特に組成は限定されず、石英ガラス、鉛ガラス、無アルカリガラス、アルカリガラスなどがあげられる。

【0094】

樹脂系基材としては、たとえばアクリル樹脂、ポリカーボネート、耐熱性エンジニアリングプラスチック、熱硬化性樹脂などがあげられる。

【0095】

これらの基材のなかで、被膜を基材に形成する際の加工温度や塗装板の使用温度で分解または変形しないような耐熱性が高い材料が好ましく、200℃以上、

好ましくは300℃以上、特に好ましくは400℃以上の耐熱性を有する基材が好ましい。

## 【0096】

なかでも、たとえば光線や熱線の反射を目的とする場合の基材としては、反射率の高い金属板が好ましい。具体的には、アルミニウム、ニッケル、クロム、銀などの金属あるいはこれらの金属を含む合金類が好ましくあげられる。金属類以外にも、ガラス系の材料、ガラスに反射率の高い金属類を蒸着などで積層した材料（たとえば鏡類）、シリコン系材料（単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン）なども用いることができる。

## 【0097】

光線や熱線の透過を目的とする場合には、ガラス類、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明性の高い基材が好ましく選ばれる。

## 【0098】

本発明の薄層被膜と反射率の高い基材との積層体は、放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーの移動、伝達に対して熱エネルギーの損失を少なく維持した状態で、さらに優れた耐熱性と非粘着性・防汚性・耐薬品性などの機能を付与したものであり、エネルギー効率を長期にわたって、維持することが出来るものである。

## 【0099】

したがって、本発明の構造体は、反射板として種々の用途に用いることが出来、さらに放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーの移動、伝達の効率が高いことから、熱線反射板として種々の用途に用いることができる。

## 【0100】

また本発明の薄層被膜と反射率の高い基材との積層体は、紫外線や可視光線などの光線反射率に対しても、本来基材が有する反射率を低下させずに優れた耐熱性と非粘着性、防汚性、耐薬品性などの機能を付与することができるものである。

## 【0101】

また本発明の薄層被膜と光線や熱線の透過性の高い基材との積層体は、本来基

材が有する透過率を低下させずに優れた耐熱性と非粘着性・防汚性・耐薬品性などの機能を付与することができるものである。

【0102】

本発明の薄層被膜または薄層被膜を基材にほどこした積層体は、特に光線や熱線の透過や反射を必要とする用途に対し、特に効果的に含フッ素ポリマーの耐熱性、非粘着性、防汚性などの優れた性質を付与することができる。

【0103】

熱線の反射を必要とする用途としては、つぎのものがあげられる。

【0104】

(1) 加熱調理器

電気オーブン、電気オーブンレンジ、電気オーブントースター、電子レンジ、製パン用オーブン、ガスオーブン、電磁レンジ、ロースター、魚焼き器、ガスグリル、電気グリルなどの加熱調理器の内壁（たとえば金属基材部分）および扉内面（たとえばガラス基材部分）に適用することによって、食材、油汚れ、焦げ付きの付着防止と、除去の簡便性に効果的に作用するとともに、良好な熱線反射性を利用して損失を少なく均一に食材に熱を伝えることが出来るため、調理時間の短縮化や省エネルギー化に効果的に作用する。

【0105】

(2) 暖房機器

電気ストーブ類、ガスストーブ類などの暖房機器のヒーターの反射板に適用することによって、ほこりや汚れの付着防止、除去の簡便性に効果的に作用すると共に、良好な熱線反射性を利用して暖房時間の短縮、省エネルギー化に効果的に作用する。

【0106】

可視光や紫外線などの光線の透過性を必要とする用途としては、つぎのものがあげられる。

【0107】

(1) 光学部材

たとえばディスプレイ式タッチパネルスイッチ、複写機のフェイスプレート、



オーバーヘッドプロジェクター用フレネルプレート、ディスプレイ用ガラス、ディスプレイ用光学フィルター、ハロゲンランプ、水銀ランプ、ナトリウムランプ、電球、シャンデリア、各種レンズ等の光学部材にほどこし、光学特性を損なわずに耐熱性、防汚性、非粘着性、撥水性を付与することができメンテナンスを大幅に削減できる。

#### 【0108】

また、さらにディスプレイ類については、含フッ素ポリマーの低屈折率性を利用して、防汚性、撥水性、非粘着性を有する反射防止膜としての用途にも効果的に利用できる。

#### 【0109】

##### (2) 液晶表示装置

液晶パネルやカラーフィルター基材、偏光板などにほどこすことによって、透明性や均一性を低下させずに、撥水性、防汚効果の高い保護膜を提供することができ、付着異物による画像不良を防止できる。また、さらにこれらの液晶表示装置の表面にほどこし、上記効果に加えて含フッ素ポリマーの低屈折率性を利用して、反射防止膜としての用途にも効果的に利用できる。

#### 【0110】

本発明の薄層被膜を小型精密機械部品などに形状サイズの精度を必要とする用途にほどこすことによって、形状、サイズを変化させずに含フッ素ポリマーの耐熱性や、非粘着性、摺動性を精密部品に付与することができる。たとえば、とくに歯車、ローター、回転軸、クランク、タービンなどのマイクロマシーンなどの機械部品にほどこすことによって、部品の寸法精度を変えることなく、耐熱性、摺動性、非粘着性を付与することができ、摩擦抵抗が低く、潤滑剤を実用上使わないで自己潤滑性を付与できる点で好ましい。

#### 【0111】

上記の作用効果以外にも本発明の薄層被膜をほどこすことによって、透明性、意匠性を保つことが必要な、または好ましい種々の用途に対して含フッ素ポリマーの優れた特性を付与できる。利用可能な用途、部材についてさらに以下に列挙する。

【0112】

(A) 刃物の例：包丁、鋏、ナイフ、カッター、彫刻刀、剃刀、バリカン、鋸、カンナ、ノミ、錐、千枚通し、バイト、ドリルの刃、ミキサーの刃、ジューサーの刃、製粉機の刃、芝刈り機の刃、パンチ、押切り、ホッチキスの刃、罐切りの刃、または手術用のメス等。

【0113】

(B) 針の例：鍼術用の針、縫い針、ミシン針、畳針、注射針、手術用針、安全ピン等。

【0114】

(C) 窯業製品の例：陶磁器製、ガラス製、セラミック製またはほうろうを含む製品等。たとえば衛生陶磁器（たとえば便器、洗面器、風呂等）、食器（たとえば、茶碗、皿、どんぶり、湯呑、コップ、瓶、コーヒー沸かし容器、鍋、すり鉢、カップ等）、花器（水盤、植木鉢、一輪差し等）、水槽（養殖用水槽、鑑賞用水槽等）、化学実験器具（ビーカー、反応容器、試験管、フラスコ、シャーレ、冷却管、攪拌棒、スターラー、乳鉢、バット、注射器）、瓦、タイル、ほうろう製食器、ほうろう製洗面器、ほうろう製鍋。

【0115】

(D) 鏡の例：手鏡、姿見鏡、浴室用鏡、洗面所用鏡、自動車用鏡（バックミラー、サイドミラー）、ハーフミラー、ショーウィンドー用鏡、デパートの商品売り場の鏡等。

【0116】

(E) 成形用部品の例：プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロールなど。

【0117】

(F) 装飾品の例：時計、宝石、真珠、サファイア、ルビー、エメラルド、ガーネット、キャッツアイ、ダイヤモンド、トパーズ、ブラッドストーン、アクアマリン、サードニックス、トルコ石、瑪瑙、大理石、アメジスト、カメオ、オパー

ル、水晶、ガラス、指輪、腕輪、ブローチ、ネクタイピン、イヤリング、ネックレス、貴金属装飾製品、白金、金、銀、銅、アルミニウム、チタニウム、錫あるいはそれらの合金ステンレス製、メガネフレーム等。

【0118】

(G) 食品成型型の例：ケーキ焼成用型、クッキー焼成用型、パン焼成用型、チョコレート成型用型、ゼリー成型用型、アイスクリーム成型用型、オープン皿、製氷皿等。

【0119】

(H) 調理器具の例：鍋、釜、やかん、ポット、フライパン、ホットプレート、焼き物調理用網、油切り、タコ焼きプレート等。

【0120】

(I) 家庭電化製品の例：テレビジョン、ラジオ、テープレコーダー、オーディオ、CD、冷凍関係機器の冷蔵庫、冷凍庫、エアコン、ジュース、ミキサー、扇風機の羽根、照明器具、文字盤、パーマ用ドライヤー等。

【0121】

(J) スポーツ用品の例：スキー、釣竿、棒高跳び用のボール、ボート、ヨット、ジェットスキー、サーフボード、ゴルフボール、ボーリングのボール、釣糸、魚網、釣り浮き等。

【0122】

(K) 乗り物部品に適用する例：

(1) FRP（繊維強化樹脂）：外板バンパー、エンジンカバー

(2) フェノール樹脂：ブレーキ

(3) ポリアセタール：ワイパーギヤ、ガスバルブ、キャブレター部品

(4) ポリアミド：ラジエーターファン

(5) ポリアリレート：方向指示レンズ、計器板レンズ、リレーハウジング

(6) ポリブチレンテレフタレート：リヤエンド、フロントフェンダ

(7) ポリアミノビスマレイミド：エンジン部品、ギヤボックス、ホイール、サスペンションドライブシステム

(8) ポリフェニレンオキシド：ラジエーターグリル、ホイールキャップ

(9) 不飽和ポリエステル樹脂：ボディ、燃料タンク、ヒータハウジング、計器板

【0123】

(L) 事務用品の例：万年筆、ボールペン、シャープペンシル、筆入れ、バインダー、机、椅子、本棚、ラック、電話台、物差し、製図用具等。

【0124】

(M) 建材の例：屋根材、外壁材、内装材、屋根材として窯瓦、スレート瓦、トタン（亜鉛メッキ鉄板）など。外壁材としては木材（加工木材を含む）、モルタル、コンクリート、窯業系サイジング、金属系サイジング、レンガ、石材、プラスチック材料、アルミニウム等の金属材料など。内装材としては木材（加工木材を含む）、アルミニウム等の金属材料、プラスチック材料、紙、繊維等。

【0125】

(N) 石材の例：花コウ岩、大理石、みかげ石等。たとえば建築物、建築材、芸術品、置物、風呂、墓石、記念碑、門柱、石垣、補導の敷石等。

【0126】

(O) その他、魔法瓶、真空系機器等、あるいは電力送電用碍子またはスパークプラグ等の撥水撥油防汚効果の高い高耐電圧性絶縁碍子等。

【0127】

【実施例】

製造例1（ヒドロキシル基を有するPFAからなる水性分散体の製造）

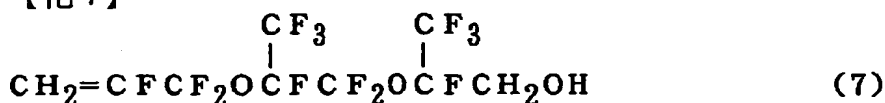
攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた3リットルステンレス製オートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム13.5gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、エタンガス20mlを仕込んだ。

【0128】

ついで、パーフルオロー（1, 1, 9, 9-テトラヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール）（式（7））

【0129】

【化7】



**【 0 1 3 0 】**

の 1.8 g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）16.5 g  
を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 70℃ に保った。

【 0 1 3 1 】

攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス (TFE) を内圧が 8.5 kgf/cm<sup>2</sup>G となるように圧入した。

**【 0 1 3 2 】**

ついで、過硫酸アンモニウム 0. 15 g を水 5. 0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7. 5 k g f / c m<sup>2</sup> G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで 8. 5 k g f / c m<sup>2</sup> まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【 0 1 3 3 】

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約40g消費されるごとに、前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の1.9gを計9回（計17.1g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約400g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、青みかった半透明の水性分散体1950gをえた。

【 0 1 3 4 】

えられた水性分散体中のポリマーの濃度は21.7%、動的光散乱法で測定した粒子径は74 nmであった。また、えられた水性分散体の一部をとり凍結凝析を行ない、析出したポリマーを洗浄、乾燥し白色固体を単離した。えられた共重合体の組成は、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析、IR分析により、TFE/PPVE/(式(7)で示されるヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体)=98.0/1.0/1.0モル%であった。

【0135】

また赤外スペクトルは $3620 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ に $-\text{OH}$ の特性吸収が観測され、DSC分析により、 $T_m = 318^\circ\text{C}$ 、DTGA分析により1%熱分解温度 $T_d = 379^\circ\text{C}$ であった。

【0136】

製造例2 (カルボキシル基を有するPFAからなる水性分散体の製造)

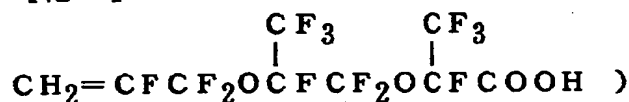
製造例1と同じオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム9.0gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち真空にし、エタンガス20mlを仕込んだ。

【0137】

ついで、パーフルオロ-(9,9-ジハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサー-8-ノネン酸) (式(8)):

【0138】

【化8】



【0139】

1. 8gを窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を $70^\circ\text{C}$ に保った。攪拌を行いながらテトラフルオロエチレン(TFE)を内圧 $8.5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ となるように圧入した。

【0140】

ついで、過硫酸アンモニウム0.15gを水5.0gに溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、 $7.5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ まで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで $8.5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0141】

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが40g消費されるごとに、前記のカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体(式(8))で示される化合物)の1.8gを計3回(計5.4g

）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが160 g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性分散体1670 gをえた。えられた水性分散体中のポリマーの濃度は10.0%、粒子径は79.0 nmであった。

## 【0142】

製造例1と同様にして、水性分散体の一部をとり白色固体を単離した。同様にしてえられた白色固体を分析した。

## 【0143】

TFE/PPVE/（式（8）のカルボキシル基を有する含フッ素単量体）  
=98.8/1.2モル%

$T_m = 310^{\circ}\text{C}$

1%熱分解温度 $T_d = 313^{\circ}\text{C}$

なお、赤外ペクトルは $3680 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に $-\text{OH}$ の $1790 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{C}=\text{O}$ の特性吸収が観測された。

## 【0144】

製造例3（官能基を有さないPFAの水性分散体の合成）

製造例1において、パーフルオロー（1, 1, 9, 9-テトラヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサー-8-ノネノール）（式（7）で示される化合物）を用いなかったこと以外は、製造例1と同様にして乳化重合を行い、官能基を含まないPFAの水性分散体1920 gをえた。

## 【0145】

水性分散体中のポリマーの濃度は21.6%、粒子径は156 nmであった。  
製造例1と同様に白色固体を単離し、分析した。

## 【0146】

TFE/PPVE=99.3/0.7モル%

$T_m = 317^{\circ}\text{C}$

1%熱分解温度 $T_d = 479^{\circ}\text{C}$

なお赤外スペクトルでは $-\text{OH}$ の特性吸収は観測されなかった。

## 【0147】

## 製造例4（塗料用水性分散体の作成）

製造例1で得られたヒドロキシル基を有するPFAの水性分散体に、ノニオン性界面活性剤ノニオンHS-208をヒドロキシル基を有するPFAのポリマー重量に対して9.0重量%になるように加え、均一に攪拌した。この溶液をポリマー濃度で40%まで濃縮した。

## 【0148】

## 製造例5（ヒドロキシル基を有するPFAの合成）

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた6リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水1500mlを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン（R-114）1500gを仕込んだ。

## 【0149】

ついで、パーフルオロ（1,1,9,9-テトラハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサー-8-ノネノール）（式（7）で示される化合物）の5.0g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）130g、メタノール180gを窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を35℃に保った。

## 【0150】

攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス（TFE）を内圧が8.0 kgf/cm<sup>2</sup>Gとなるように圧入した。ついで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液0.5gを窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで8.0 kgf/cm<sup>2</sup>まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

## 【0151】

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約60g消費されるごとに、前記ヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の2.5gを計9回（計22



5 g) 圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約600 g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよびR-114を放出した。

#### 【0152】

えられたポリマーを水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより710 gの白色固体をえた。えられたポリマーの組成は $^{19}\text{F}$ -NMR分析、IR分析によりTFE/PPVE/(式(7)で示されるヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体)=97.0/2.0/1.0モル%であった。また、赤外スペクトルは $3620\sim3400\text{ cm}^{-1}$ に-OHの特性吸収が観測された。DSC分析により $T_m=305^\circ\text{C}$ 、DTGA分析により1%熱分解温度 $T_d=375^\circ\text{C}$ であった。高化式フローテスターを用いて直径2 mm、長さ8 mmのノズルを用い、 $372^\circ\text{C}$ で予熱5分間、荷重 $7\text{ kgf/cm}^2$ でメルトフローレートを測定したところ $32\text{ g/10 min}$ であった。

#### 【0153】

製造例6 (ヒドロキシ基を有するPFA粉体塗料の製造)

製造例5でえたヒドロキシ基を有するPFA粉末(見掛比重0.5、真比重2.1、平均粒径600ミクロン)をローラーコンパクター(新東工業(株)製BCS-25型)で幅6.0 mm、厚さ5 mmにシート状に圧縮した。つぎに解砕機で約10 mm径に解砕し、さらに粉碎機(奈良機械製作所製コスモマイザーN-1型)を用いて、室温で $11000\text{ rpm}$ で微粉碎した。つぎに分級機(新東京機械(株)製ハイボルダー300SD型)で170メッシュ(88ミクロン目開き)以上の粗粉子を取り除き、ヒドロキシ基を有するPFA粉体塗料をえた。その粉末の見掛密度は $0.7\text{ g/ml}$ 、平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。

#### 【0154】

製造例7 (ヒドロキシ基を有するPFAの押出によるフィルムの作製)

製造例4でえた白色固体から2軸押出機(東洋精機(株)製ラボプラストミル)を用いて $350\sim370^\circ\text{C}$ で押出しを行いペレットを作製した。そのペレットを用い、単軸押出機(東洋精機(株)製ラボプラストミル)にて $360^\circ\text{C}\sim380^\circ\text{C}$ 、ロール温度 $120^\circ\text{C}$ で押出を行ない、幅10 cm、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム

をえた。

【0155】

#### 製造例 8

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 1 リットルのステンレス製オートクレーブに、酢酸ブチル 250 g、ビバリン酸ビニル (VPi) 36.4 g、フッ素を有さないヒドロキシル基含有単量体として、4-ヒドロキシルブチルビニルエーテル (HBVE) 32.5 g、イソプロポキシカルボニルパーオキシド 4.0 g を仕込み、0℃に氷冷し、窒素ガスで充填置換したのち真空にし、イソブチレン (IB) 47.5 g とテトラフルオロエチレン (TFE) 142 g を仕込んだ。

【0156】

攪拌を行いながら 40℃に加熱し、30 時間反応させ、反応容器内圧力が 2.0 kg/cm<sup>2</sup>以下に下がった時点で反応を停止した。オートクレーブを冷却し、未反応のガスモノマーを放出したところ、含フッ素ポリマーの酢酸ブチル溶液がえられた。ポリマー濃度は 45% であった。

【0157】

えられた含フッ素ポリマーの酢酸ブチル溶液から、再沈法により含フッ素ポリマーを取り出し、充分減圧および乾燥させることにより白色固体として単離した。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMR 元素分析によりえられた含フッ素ポリマーを分析したところ、TFE/IB/VPi/HBVE=44/34/15/7 モルからなる共重合体であった。DTGA 分析による 1% 熱分解温度は 220℃、DSC 分析においては結晶融点はなかった。

【0158】

#### 実施例 1

##### (1) 基材の前処理

150×35×0.5 (mm) (厚さ 0.5 mm) の純アルミニウム板 (A1050P) を用いアセトンにより脱脂した。

【0159】

##### (2) 塗布 (ティップ法)

製造例1で得たヒドロキシル基含有PFAの水性分散液に上記アルミニウム板を浸漬、引き上げ速度30mm/minにて引き上げ、ウェット塗膜を形成した。

## 【0160】

## (3) 焼成

(2)で得たウェット塗膜を室温にて風乾し、380℃で15分間焼成し、アルミニウム上に含フッ素ポリマーかなる薄層被膜を設けた積層体を得た。

## 【0161】

## (4) 評価

## ①含フッ素ポリマーの薄層被膜の厚さの観測

AFM装置(セイコー電子(株)SPI3800)にて含フッ素ポリマーの薄層被膜の厚さを測定した。

## 【0162】

## ②含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率の測定

上記(3)で得た積層体の一部分を切断し、5%希塩酸に浸し、アルミニウム板を完全に溶かし、フィルム状の被膜(含フッ素ポリマーからなる層)を単離した。えられた被膜をFT-IR装置にて400~4000cm<sup>-1</sup>の範囲での平均透過率を測定した。

## 【0163】

## ③対水接触角

接触角計で室温にて(3)で得た積層体表面の対水接触角を測定した。

## 【0164】

## ④耐摩擦性試験

ラビンテスター(大平理化工業(株)製)にて綿布(ASAHI CHEMICAL製BEMCOT(登録商標)M-3)を用い250g/cm<sup>2</sup>の荷重で前記積層体表面を1000往復摩擦した後の対水接触角を測定した。

## 【0165】

## ⑤耐熱性試験

前記積層体を300℃に設定した熱風乾燥器に入れ、100時間後取り出し、

室温に冷却後、対水接触角を測定した。

【0166】

#### ⑥耐熱水性試験

前記積層体を98℃の熱水に100時間浸漬させた後、外観変化を観察した。  
さらに変化のないものは、対水接触角を測定した。

【0167】

①～⑥の測定結果を表1に示す。

【0168】

#### 実施例2

引き上げ速度を30mm/minから100mm/minに速くしてディップ塗装した以外は実施例1と同様にしてヒドロキシル基含有PFAとアルミニウムの積層体を作製し、評価を行った。結果を表1に示した。

【0169】

#### 比較例1

##### (1) 基材の前処理

実施例1と同様に行った。

【0170】

##### (2) 塗布

製造例4で得たヒドロキシル基含有PFAの塗料用水性分散体を10ミリアブリケーターを用いてアルミニウム板上に塗布し、ウェット塗膜を得た。

【0171】

##### (3) 焼成

(2)で得たウェット塗膜を風乾後、400℃で5分間焼成し、積層体をえた。

【0172】

##### (4) 評価

渦電流膜厚計を用いて被膜の膜厚を測定した以外は実施例1と同様に評価した。  
。結果を表1に示す。

【0173】

比較例 2

製造例 1 で得たヒドロキシル基を有する P F A の水性分散体にかえて、製造例 3 で得た官能基を有さない P F A の水性分散体を用いた以外は、実施例 1 と同様にした、積層体の作製および評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0174】

比較例 3

(1) 基材の前処理

実施例 1 と同様に行った。

【0175】

(2) 塗布 (粉体静電塗装)

製造例 6 でえたヒドロキシル基を有する P F A 粉体塗料を、静電粉体塗装機 ( 岩田塗装 ( 株 ) 製 G X 3 3 0 0 型 ) を用い、室温で印加電圧 4 0 k V で静電塗装した。

【0176】

(3) 焼成

塗装板を 3 3 0 ℃ で 1 5 分間焼成し積層体を得た。

【0177】

(4) 評価

実施例 3 と同様に行った。

【0178】

比較例 4

(1) 基材の前処理

実施例 1 と同様に行った。

【0179】

(2) 塗布

製造例 8 で得た含フッ素ポリマー ( 4 5 % 酢酸ブチル溶液 ) を酢酸ブチルでポリマー濃度 2 0 % に希釈した。上記 2 0 % 溶液を 1 0 ミルのアプリケーションナーを用いてアルミニウム板上に塗布した。

【0180】

(3) 焼成

(2) で得た塗板を 120℃ で 15 分間焼成し、積層体を得た。

【0181】

(4) 評価

比較例 1 と同様にを行った。

【0182】

比較例 5

製造例 7 で得たヒドロキシル基含有 PFA の 50  $\mu$ m のフィルムの赤外線透過率のみを実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示す。

【0183】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
基材	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	—
含フッ素ポリマー層	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	PFA	OH基含有 PFA	製造例 8 の ポリマー	OH基含有 PFAフィルム
被覆の方法	ディップ法 (10mm/min)	ディップ法 (100mm/min)	アプリケーションター	ディップ法 (10mm/min)	粉体静電塗装	アプリケーションター	—
含フッ素ポリマー層 の外観	透明	透明	透明	半透明	透明	透明	透明
含フッ素ポリマー層 の厚さ (μm)	0.082	0.17	3.0	0.40	12	2.0	50
含フッ素ポリマー層 の赤外線透過率 (%)	98以上	98以上	92.8	97.0	80.5	—	51.1
対水接触角 (度)	112	110	115	115	110	90	—
摩耗試験後の 対水接触角 (度)	105	108	115	40 (100往復目)	110	90	—
耐熱性試験後の 対水接触角 (度)	120	120	120	116	115	黄変、発泡	—
耐熱水性試験後の 対水接触角 (度)	104	109	116	剥離	107	剥離	—

表 1

## 【0184】

## 実施例3～6

## (1) 基材の前処理

SUS430ブライトアニール板を用いて、トルエン脱脂、アセトン洗浄、水洗を行った後、 $\text{NaCO}_3$  60g/リットル+ $\text{NaOH}$  20g/リットルのアルカリ混浴(85℃)に浸し、20分間脱脂したのち、純水で洗浄、乾燥した。

## 【0185】

## (2) 塗布、(3) 焼成

上記基材を用いて、それぞれ実施例3は10mm/min、実施例4は50mm/min、実施例5は100mm/minの引き上げ速度でデップ塗装および焼成を実施例1と同様に行った。実施例6は比較例1と同様に塗布および焼成を行い、積層体を得た。

## 【0186】

## (4) 評価

## ①被膜の厚さの測定

実施例3、4、5は実施例1と同様、実施例6は比較例1と同様に行った。

## 【0187】

②対水接触角、③耐摩耗試験、④耐熱水性試験および⑤耐熱水性試験については実施例1と同様にして行った。

## 【0188】

## ⑥赤外線反射率の測定

(i) FTIR装置1760X型(パーキンエルマー社製)に正反射装置を取り付け、空気中で試験板に対して入射角45度での反射率を測定した。4000～400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲の積分平均反射率をアルミ蒸着板を標準とした相対反射率で測定した。

## 【0189】

(ii) FTIR装置IFS-120HR(Bruker社製)に正反射装置を取り付け、真空中で入射角11度での反射率を測定した。4000～400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲の積分平均反射率を金蒸着板を標準とした相対反射率で測定した。



【0190】

結果を表2に示す。

【0191】

⑦可視光線反射率

日立分光光度計U-3410にて550nmにおける反射率を測定した。結果は基材の反射率を100%としたときの相対値とした。

【0192】

結果を表2に示す。

【0193】

比較例6

基材を実施例3記載のSUS板にかえた以外は比較例2と同様にして積層体を作製し、得られた積層体は実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0194】

比較例7

基材を実施例3記載のSUS板にかえた以外は比較例3と同様にして積層体を作製し、得られた積層体を実施例6と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0195】

比較例8

実施例3と同様に前処理したSUS板の赤外線反射率を実施例3と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0196】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 6	比較例 7	比較例 8
基材	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA
合フッ素ポリマー層	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	PFA	OH基含有 PFA	—
被覆の方法	ディップ法 (10mm/min)	ディップ法 (50mm/min)	ディップ法 (100mm/min)	アプリケーション アブレーション	ディップ法 (10mm/min)	粉体静電塗装	—
合フッ素ポリマー層 の外観	透明	透明	透明	透明	半透明	透明	—
合フッ素ポリマー層 の厚さ (μm)	0.08	0.15	0.18	1.2	0.3	11	—
対水接触角 (度)	110	115	112	115	115	112	—
摩耗試験後の 対水接触角 (度)	104	106	108	110	40 (100往復目)	112	—
耐熱性試験後の 対水接触角 (度)	120	120	120	120	118	117	—
耐熱水性試験後の 対水接触角 (度)	104	106	106	110	剥離	115	—
赤外線反射率 (%)							
(i) 45度正反射率	88	87	87	75	80	37	88
(ii) 11度正反射率	85	86	86	—	—	—	85
可視光線反射率 (%)	111.5	113.4	99.9	92.4	74.9	21	100

【0197】

【発明の効果】

本発明によれば、基材そのものが有する反射性や透光性などを低下させずに、耐熱性および非粘着性を有する含フッ素ポリマーの薄層被膜を直接接着させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材がもっている反射性や透光性などの特徴を低下させないで、耐熱性、非粘着性を有する含フッ素ポリマーの薄層被膜をその基材に直接接着させ形成する方法を提供する。

【解決手段】 基材に直接接着して形成される含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜であって、被膜中の含フッ素ポリマーが親水性の官能基を有し、含フッ素ポリマーの結晶融点が200℃以上であることを特徴とする厚さが2  $\mu$ m以下の薄層被膜。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002853

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

【氏名又は名称】

ダイキン工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100065226

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NSビル 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】

朝日奈 宗太

【選任した代理人】

【識別番号】

100098257

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区谷町2-2-22 NSビル7階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】

佐木 啓二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
氏 名 ダイキン工業株式会社